

УДК 543:423

ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ (АЭА) ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦОВ КАК ЗАДАЧА ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА

И.Е.Васильева

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1А,
vasira@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 22 апреля 2002 г.

Обобщены исследования по автоматизации многоэлементного прямого атомно-эмиссионного анализа (АЭА) геологических образцов, объектов окружающей среды, чистых материалов. Описаны принципиальные отличия между количественными методиками и прямым АЭА по дуговым спектрам. Обоснован подход к разработке автоматизированной интерпретации спектров как к экспертной системе (ЭС). Сформулированы основные классификационные задачи прямого АЭА. Определена методология разработки компьютерного аналога визуальной интерпретации спектров как экспертной системы.

Введение

О прямом атомно-эмиссионном анализе (АЭА) твердого вещества сегодня говорят как о мечтах 30-летней давности [1], сбывающихся на рубеже веков [2-14].

Развитие техники для АЭА привело к появлению многоканальных регистраторов спектра на основе твердотельных линейных и матричных детекторов изображения (ТТД), в которых управление записью и обработка спектров обеспечиваются сопряженными с ними компьютерами. К таким приборам относятся АТОМСОМР 2000 [4] и разнообразные регистраторы, заменяющие кассету с фотопластинкой на спектрографе, например: Пульсар-7000 ("Пульсар", Иркутск) [8, 9], МАЭС-10 ("ВМК-Оптоэлектроника", Новосибирск) [10-13], ФЭК-5/3648 (ИС РАН, Троицк) [14] и др. Если рассматривать разнообразие источников возбуждения спектров, то, конечно, дуговой разряд при анализе твердых образцов по-прежнему остается вне конкуренции. Это обусловлено дешевизной и простотой обслуживания оборудования, а также возбуждением спектров большинства элементов Периодической таблицы в низкотемпературной плазме дугового разряда. В то же время для дугового разряда количество нало-

Васильева Ирина Евгеньевна – старший научный сотрудник ИГХ СО РАН, кандидат технических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия, спектральные методы анализа.

Автор более 60 работ

жений спектральных линий при использовании анализаторов средней дисперсии значительно меньше, чем, например, в источнике индуктивно

связанной плазмы.

Казалось бы, инструментальные составляющие дугового АЭА достигли достаточного совершенства, чтобы заменить регистрацию спектров на фотопластинку и их визуальную интерпретацию. Но выполнить прямой (полуколичественный, обзорный, многоэлементный - здесь используется большое разнообразие терминов) АЭА неохарактеризованного твердого образца неизвестного состава сегодня не может ни один из самых современных спектрометров. Почему? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо разобраться, что лежит в основе программного обеспечения современных спектрометров, а что является сутью визуальной интерпретации спектров.

Программное обеспечение спектрометров базируется на методических разработках и моделях, используемых в количественном АЭА [15-24]. Компьютерного аналога визуальной интерпретации спектров не существует. Автоматизированы только отдельные звенья этого интеллектуального процесса [8, 25, 26]. Следовательно, с приема-

ми количественной интерпретации спектров связаны ограничения, являющиеся препятствием для выполнения прямого одновременного многоэлементного полуколичественного анализа. Тогда чем же принципиально отличаются количественный и прямой анализы? В целом следует заметить, что разделение на количественные и полуколичественные методики [27] анализа является неудачным, так как в области предела обнаружения даже прецизионные аналитические методы имеют погрешности более 30 % отн., и их результаты являются фактически полуколичественными. Поэтому более логичным является разделение на количественные и полуколичественные результаты анализа [28, 29]. Однако вернемся к общепринятой терминологии.

Основные отличия количественного и прямого АЭА

Сегодня немногие аналитики представляют себе, что такое прямой АЭА с визуальной интерпретацией спектра, хотя огромное разнообразие методических приемов обработки атомно-эмиссионных спектров "выросло" именно из этого способа интерпретации, сначала качественной, а затем полуколичественной. Опытному спектроскописту достаточно было взглянуть на спектр, зарегистрированный на фотопластинке, чтобы в течение нескольких минут перечислить содержания 50-70 элементов в образце. Не имело значения, какая проба поступала на анализ: сплав, горная порода, минерал, чистый металл, зола растения или сухой остаток выпаренной воды. Визуальное измерение интенсивности линий не может быть точным и сопровождается интервальной оценкой содержаний элементов.

Применение микрофотометров и фотоумножителей позволило существенно снизить случайную погрешность измерения почернений и интенсивностей спектральных линий, заменив визуальную оценку инструментальной. Появилась возможность оценивать содержание элементов в непрерывной шкале. При этом влияние систематических погрешностей стало более заметным, так как объем используемой информации (прежде всего количество обрабатываемых спектральных линий) значительно сократился (рис. 1). Для уменьшения матричных эффектов и минимизации влияния третьих элементов потребовалось развитие методических приемов, направленных на упрощение состава исследуемых образцов, и унификация способов получения, измерения и обработки спектров. Их использование позволило снизить суммарную аналитическую погреш-

ность определения элементов до менее 30 % отн., что конкретизировало требования, предъявляемые к количественным результатам [27]. С другой стороны, сравнение межлабораторных погрешностей атомно-эмиссионных определений микроэлементов в геологических образцах, проведенное В.Г.Хитровым [30], показало, что для количественных анализов средняя величина погрешности составила 48 ± 12 % отн, а для визуальных (полуколичественных) – 59 ± 3 % отн.

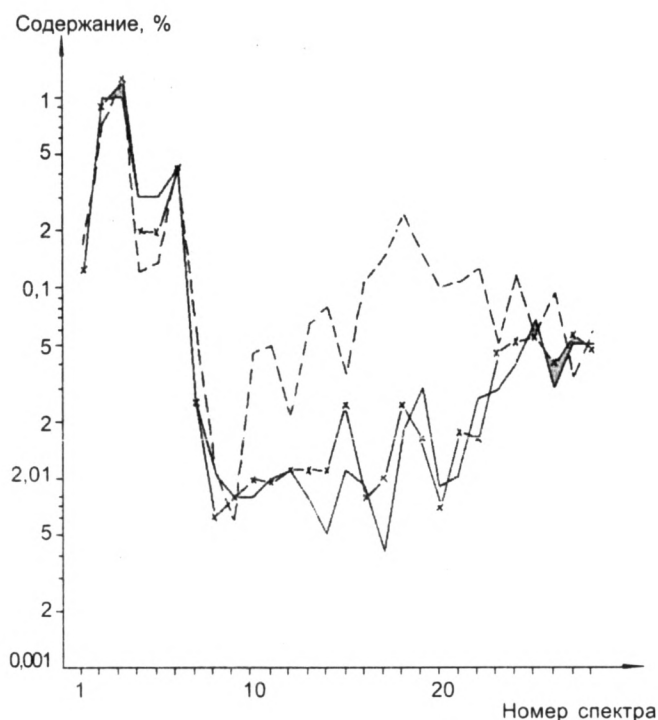


Рис. 1. Результаты прямого АЭА цинка в горных породах и рудах при визуальной интерпретации спектров (—); при автоматизированной расшифровке без учета влияния состава (---) и с учетом влияния Ca, Fe и Mg (- x - x -) [26]

Прямой многоэлементный атомно-эмиссионный анализ по дуговым спектрам предполагает получение и регистрацию излучения атомов измельченного вещества, помещенного в канал электрода или вдуваемого в разряд. Далее следует обработка спектральной информации, которая имеет две принципиальные разновидности: а) визуальная интерпретация спектров, при которой погрешность измерения содержания составляет 10-100 % отн. [29-32] и результат анализа чаще всего получается полуколичественным [27, с.34]; б) инструментальное измерение интенсивностей и компьютерная обработка данных (табл. 1) обеспечивает результат как полуколичественный [8, 20], так и количественный [8, 25, 26, 33], так как суммарная погрешность анализа обычно составляет ≤ 30 % отн. [27, с.35].

Таблица 1

Результаты прямого АЭА с компьютерной обработкой спектров

| Элемент | Стандартный образец | Аттестованное содержание, % мас. | Метод вдвухания-просьпки, микрофотометр АКС + АРС-АСОД-Прогноз [26] | | Метод полного испарения из канала электрода, регистратор спектров "Пульсар-7000" с ПЗС-линейками [8] | |
|---------|---------------------|----------------------------------|---|------|--|------|
| | | | Содержание, % мас. | ОСО | Содержание, % мас. | ОСО |
| Pb | СГ-1А | 0,023 ± 0,002 | 0,023 | 0,14 | 0,023 | 0,32 |
| | СГ-2 | 0,0023 ± 0,0007 | 0,0024 | 0,12 | 0,0027 | 0,35 |
| | СТ-1А | 0,0005 ± 0,0001 | 0,0006 | 0,10 | – | – |
| | СТ-2 | 0,0002 | – | – | 0,0002 | 0,54 |
| Ni | СГ-1А | 0,0011 ± 0,0003 | 0,0012 | 0,22 | 0,0011 | 0,23 |
| | СГ-2 | 0,0011 ± 0,0005 | 0,00114 | 0,22 | 0,0015 | 0,30 |
| | СТ-1А | 0,0090 ± 0,0006 | 0,0100 | 0,32 | – | – |
| | СТ-2 | 0,0126 ± 0,0126 | – | – | 0,0152 | 0,25 |
| Mn | СГ-1А | 0,162 ± 0,008 | 0,172 | 0,16 | 0,0184 | 0,23 |
| | СГ-2 | 0,0139 ± 0,0015 | 0,017 | 0,20 | 0,0127 | 0,40 |
| | ССл-1 | 0,101 ± 0,008 | – | – | 0,117 | 0,26 |
| Ti | СГ-1А | 0,043 ± 0,004 | – | – | 0,045 | 0,15 |
| | СГ-2 | 0,138 ± 0,018 | – | – | 0,134 | 0,26 |
| | СТ-2 | 0,954 ± 0,030 | – | – | 1,098 | 0,10 |
| Cr | СГ-1А | 0,0012 ± 0,0003 | 0,0013 | 0,10 | 0,0012 | 0,12 |
| | СТ-1А | 0,014 ± 0,001 | 0,0161 | 0,19 | – | – |
| | СТ-2 | 0,0213 ± 0,0011 | – | – | 0,021 | 0,32 |
| Ca | СГ-1А | 0,10 ± 0,015 | – | – | 0,11 | 0,23 |
| | СГД-2 | 7,26 ± 0,1 | – | – | 7,00 | 0,32 |
| | ССл-1 | 0,064 ± 0,014 | – | – | 0,076 | 0,22 |
| Ba | СГ-1А | 0,0019 ± 0,0004 | 0,0016 | 0,27 | 0,0025 | 0,30 |
| | СГД-1А | 0,13 ± 0,01 | 0,132 | 0,07 | – | – |
| | СГД-2 | 0,152 ± 0,015 | – | – | 0,155 | 0,35 |

Количественные варианты дугового АЭА не следует относить к прямым методам анализа, несмотря на то, что вещество не претерпевает фазовые превращения при пробоподготовке, по следующим причинам:

1. Проба, кроме измельчения и взвешивания, подвергается дополнительной предварительной обработке: физическому модифицированию или моделированию перед введением в разряд (разбавление, буферирование, введение носителей, внутренних стандартов или добавок и т.д.).

2. Введение в пробу реактивов или их смесей, нередко "грязных", которое предусматривается требованиями большинства методик анализа, уменьшает количество определяемых элементов и область определяемых содержаний, что в свою очередь снижает информативность анализа в целом.

3. Спектры проб становятся значительно проще, благодаря физическому моделированию образцов, и вычисления также значительно упро-

щаются вплоть до "ручного" счета.

4. Образцы для градуирования разбиваются на некоторые группы, похожие по валовому химическому составу, и для анализа выбирается комплект образцов сравнения, наиболее близких по составу к исследуемому образцу (хотя идентичность составов количественно не оценивается).

5. Одновременно макро- и микроэлементы не определяются.

6. Классификационные решения не принимаются в ходе выполнения анализа, т.к. на этапе разработки методики определяются объект анализа, определяемые элементы и диапазоны их содержаний, аналитические линии, способы учета фона и расчета аналитического параметра, градуировка одномерными зависимостями 1-й или 2-й степени.

Прямой АЭА от количественных методик отличается по следующим показателям:

1. Одновременно определяются содержания 30-70 макро- и микроэлементов из одного спектра.

2. Применение времяпространственного разрешения (токовременная развертка спектра или прием движущейся пластинки в методе полного испарения из канала электрода при фотографической регистрации) существенно улучшает отношение сигнал/шум и уменьшает влияние наложений спектральных линий, что приводит к увеличению разрешающей способности и улучшению пределов обнаружения определяемых элементов [8, 34-38]. Информативность метода при этом повышается [32, 39].

3. Алгоритмы вычислений, аналогичные визуальной интерпретации спектров, принципиально отличаются от "ручного" счета. Метод появления - усиления спектральных линий, т.е. обязательное использование группы аналитических линий для градуирования и расчета содержания одного элемента в интервале от предела обнаружения (10^{-6} - 10^{-3} % до ~100 % мас.), лежит в основе всех вариантов визуальной интерпретации спектров.

4. Для градуирования методик и анализа проб самого разнообразного состава используется единый комплект стандартных образцов (СО) и контрольных проб (КП), включая искусственные смеси [8, 28, 29, 34-38].

5. Обработка данных измерения предусматривает обязательное принятие классификационных решений на каждом этапе анализа наряду с вычислительными процедурами, которые учитывают инструментальный дрейф, спектральные и неспектральные помехи [8, 26, 29].

Именно эти отличия даже после появления многоканальных регистраторов спектров являются препятствием для разработки программного обеспечения, являющегося аналогом визуальной интерпретации. При визуальном определении 50-70 элементов обычно требуется 500-700 спектральных линий [35-37]. Компьютеризация спектрометров позволила приложить к каждому прибору список из 30-100 тысяч спектральных линий, обеспечить их поиск в зарегистрированных спектрах. Но организовать эти справочные данные и фактические измерения в базу знаний, как это делает спектроскопист для выполнения прямого АЭА твердых образцов по дуговым спектрам, не способна пока ни одна программа. Даже для объектов близких по химическому составу эта задача является сложной. Анализ в одной партии проб озоленных растений и металлов вообще не возможен. Даже при использовании атомно-эмиссионных с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭ) спектрометров и введении в измерительный тракт растворов, т.е. предварительно

модифицированных образцов, эта задача является крайне сложной [4, 5, 40-42].

Учитывая перечисленные выше замечания, определим условия выполнения прямого многоэлементного АЭА твердых образцов:

- навеска порошка или частиц вещества 1-30 мг для определения содержаний 50-70 макро- и микроэлементов из одного спектра;
- вертикальная или горизонтальная дуга постоянного или переменного тока между угольными (графитовыми) электродами;
- токовременная развертка спектра при полном испарении вещества из канала электрода;
- одновременно регистрируемый диапазон длин волн не менее 120 нм (примерно от 225 до 350 нм) с обратной дисперсией 0.4-0.6 нм/мм;
- визуальное или инструментальное измерение интенсивности линий в спектрах образцов;
- интерпретация спектров по способу появления - усиления линий, включающая градуирование по группе спектральных линий каждого определяемого элемента с использованием комплекта стандартных образцов, контрольных проб и искусственных смесей самого разнообразного состава.

Экспертные системы: применимость к изучаемой предметной области, составляющие их компоненты, способы их организации

Под экспертной системой (ЭС) понимается вычислительная система, содержащая знания специалистов о некоторой предметной области и способная в пределах этой области принимать экспертные решения [43]. Обычно экспертная система включает базу знаний и машину вывода. Для того, чтобы определить необходимость экспертной системы для решения конкретной задачи, авторы [43] предлагают контрольный список для оценки пригодности такого подхода к использованию знаний (табл.2). Плюсы и минусы в таблице расставлены с точки зрения специалиста в области визуального атомно-эмиссионного анализа. Комментарии к пояснениям общего характера также даются с этой позиции и выделены далее курсивом.

Под диагностической задачей понимается любая область, в которой имеется множество возможных ответов, но трудность в том, чтобы выбрать хотя бы один верный или, по крайней мере, отбросить заведомо неверные. Сюда попадают многие задачи классификации и предсказания. *Принятие классификационных решений является обязательной процедурой при визуальной интерпретации спектров.*

Таблица 2

Контрольный список признаков для оценки применимости экспертного подхода

| Подходит | Оценка | Не подходит | Оценка |
|---------------------------|--------|-------------------------------|--------|
| Диагностика | + | Вычислительные задачи | + |
| Нет установившейся теории | + | Существует подходящая формула | – |
| Мало специалистов | + | Специалистов “пруд пруди” | – |
| Данные “зашумлены” | + | Известны точные факты | – |

Оценка “Нет установившейся теории” означает, что решаемые задачи содержат слишком много переменных величин, затрудняющих создание полной и цельной теории, так что искусные практики опираются на свои познания, опыт и интуицию. Действительно, существуют лишь отдельные главы теории атомно-эмиссионной спектроскопии, не позволяющие учесть все факторы влияния условий анализа на интенсивность спектральной линии. Использование имеющихся формул оказывается явно недостаточным для предсказания содержания элемента в пробе с необходимой точностью.

Оценка “Мало специалистов” соответствует тому, что визуальный АЭА исчезает. Специалисты, которых ранее в этой области аналитики было очень много, физически уходят, но ни в одном приборе пока не создана система, которая могла бы повторить их действия в полном объеме.

Если доступные данные “замусорены”, то необходимы экспертные системы с нечеткой, неточной или другой логикой. “Замусоренность” (зашумленность) данных, отсутствие фундаментальных параметров, как в рентгеноспектральном или масс-спектрометрическом методах, – это лишь некоторые причины, не позволяющие создать стройную теорию АЭА.

Как и для любого аналитического метода, основной задачей АЭА является получение результата в виде числа, т.е. решение вычислительной задачи.

Ответы на вопросы списка табл.2 свидетельствуют в пользу необходимости разработки и создания экспертной системы прямого АЭА по дуговым спектрам. Назначение, актуальность и практическое значение такой системы очевидны для современного уровня развития техники дугового атомно-эмиссионного анализа. Существует и аналог системы на уровне человеческого интеллекта спектроскописта-аналитика, проверенный многолетней практикой [18, 20, 29, 32, 34-38].

Итак, прямой АЭА твердых образцов с визуальной интерпретацией спектров действительно следует рассматривать как экспертную систему,

в основе которой лежит обширный запас знаний, организованный как совокупность правил, позволяющих делать заключения на основе исходных данных и/или предположений. Для того чтобы использовать преимущества современных многоканальных спектрометров и автоматизировать рутинный АЭА, для экспертной системы обработки спектральной информации необходимо найти логику и вычислительные методы, аналогичные применяемым при визуальной интерпретации, когда за счет использования больших массивов спектральных данных (т.е. избыточной информации) и накопленного опыта в результате анализа учитываются временной и аппаратурный дрейф, спектральные и неспектральные помехи.

К сожалению, логика процесса визуальной интерпретации “непрозрачна”. Как физиология зрительного восприятия, так и интеллектуальный процесс численной обработки воспринятых изображений не имеют даже приблизительного описания. Обращение к спектроскопистам-визуальщикам, выполняющим ежедневно от десятка до сотен анализов, не прибавляет ясности. Обычно они не способны объяснить, каким образом приходят к определенным решениям. До настоящего времени самым узким местом в развитии экспертных систем остается извлечение знаний из эксперта-специалиста (правила, модели, алгоритмы) и переводение их в машинно-употребимые формы (базы данных, программы, программные комплексы) [43-46]. Для прямого АЭА отсутствуют теоретически обоснованные и хорошо согласующиеся с экспериментальными данными вычислительные модели. С одной стороны, построение алгоритмов решения задачи прогноза содержаний элементов в пробах неизвестного состава упирается в сложность или даже невозможность учета всех возможных сочетаний факторов (входных данных) и поиска закономерностей, связывающих условия задачи с результатом. С другой стороны, обширный запас экспериментальных данных можно достаточно быстро накопить при использовании современных спектральных приборов.

Поиски алгоритмов, позволяющих автоматизи-

чески накапливать и затем использовать опыт, продолжаются более 100 лет. Эвристический поиск приводит к выводу правил продукции (формат ЕСЛИ ... – ТО...), которые являются удобным средством отображения неформальных знаний. Эти знания не воплощены в какую-либо программу, а являются данными для высокоуровневого интерпретатора, т.е. машины вывода. Способами представления знаний могут быть эвристические правила, деревья решений, семантические сети и пр. В области экспертных систем в качестве стратегии для логического вывода используются “прямые” и “обратные” цепочки рассуждений. Прямая цепочка ведет от данных к гипотезам, обратная цепочка – это попытка найти данные для доказательства или опровержения некоторой гипотезы. Наиболее удачно использование комбинации этих цепочек, например подход с оценкой правил.

Работа процедуры вывода в прямом или обратном направлении имеет дело с ненадежными данными. Попытки специалистов по вычислительной технике втиснуть мягко очерченный мир, в котором мы на самом деле живем, в жесткие рамки строго очерченной памяти компьютера привели к тому, что появились средства работы с неопределенностью, т.е. с реальным миром, например: нечеткая логика, байесовская логика, коэффициенты уверенности, многозначная логика. Идея подражать природе привела к попытке создать программы, в чем-то подобные деятельности мозга, так называемые искусственные нейросети. Можно выделить следующие определяющие признаки работы мозга: 1) самообучение и 2) принцип работы как взаимодействие нервных клеток (нейронов) через специальные связи (синапсы). При этом нейроны рассматриваются как простые автоматы, а сложность, гибкость функционирования и другие важные свойства системы определяются связями между нейронами, структурой нейронной сети. Система связей достаточно богата по своим возможностям и избыточна, чтобы компенсировать бедность выбора элементов, их ненадежность, возможность разрушения части связей [46]. Нейронная сеть, получающая на входе некоторый сигнал, способна после его прохода по нейронам выдавать на выходе определенный ответ, который зависит от весовых коэффициентов всех нейронов. Обучение нейросети, заключающееся в приобретении опыта при работе с обучающей выборкой, т.е. набором данных, имеющим ответ, обеспечивает определение весовых коэффициентов. Обучение представляет собой автоматический поиск законо-

мерности между совокупностью обучающих данных и заранее известным результатом с использованием алгоритмов параллельно-последовательной обработки данных.

База знаний содержит факты (или утверждения) и правила. Факты представляют собой краткосрочную информацию, так как могут меняться, например, в ходе консультаций, при проведении новых опытов, при получении новых спектров образцов. Правила представляют собой долгосрочную информацию о том, как порождать новые факты или гипотезы из того, что уже известно. База знаний пытается пополнить недостающую информацию, другими словами, “заполнить пустые клетки в таблице данных”.

В большинстве баз знаний предусмотрена избыточность, позволяющая экспертной системе прийти к правильному заключению несколькими различными маршрутами. При визуальной интерпретации спектров использование избыточной информации является необходимостью. Числа, измеряющие степень доверия, служат лишь для тонкой настройки. По этой причине можно выбирать любую степень надежности из тех, которые соответствуют решаемой задаче. Таким образом, по одному и тому же спектру, зарегистрированному в прямом методе, можно получить не только качественную и полуквантитативную информацию, но и количественную, так как только степень надежности учета влияющих факторов отличает эти виды анализа друг от друга. Объект при этом не меняется, а спектральная информация остается материальным воплощением его элементного состава. Следовательно, не обязательно использовать количественные методики анализа, предусматривающие физическое моделирование исследуемых образцов и стандартов для получения результата, соответствующего требованиям количественного анализа. Степень доверия можно задать способом обработки числовой информации в спектрах.

По мнению авторов [43, 46], организация знаний играет большую роль, чем связанные с ними числовые значения. Это в полной мере можно отнести к атомно-эмиссионному анализу. Числовые значения распределения интенсивности в спектре для каждого спектрографа-спектрометра, методики анализа, методики измерений и прочих являются разными, но если один раз процедура выполнения анализа освоена, то не представляет труда перейти к интерпретации спектров, полученных на другом приборе, т.е. найти и идентифицировать (распознать) спектральные линии, выполнить расчеты. Использование дру-

гого способа пробоподготовки образцов не меняет относительных положений и соотношения интенсивностей линий элементов. Способы выбора наиболее информативного и устойчивого аналитического сигнала остаются прежними. А если усвоены принципы установления градуировочной зависимости (функции отклика) некоторого физического или химического свойства от массовой доли искомого элемента или соединения, то нет принципиальной разницы, какой аналитический метод (химический, физический, физико-химический) будет применен. Оказывается, что организация знаний важнее, чем конкретные числа из базы данных. Знания на этих этапах анализа выступают как нечисловая информация.

Разработка любых экспертных систем сопровождается рядом проблем. В первую очередь они связаны с обучением. Правильная постановка задачи является достаточно сложным делом, требующим понимания способов переработки знаний в области дугового атомно-эмиссионного анализа с визуальной интерпретацией спектра и возможностей компьютерной обработки. Конкретизация методологии визуальной интерпретации включает в себя:

- обобщение визуального восприятия в таблицу данных;
- выбор комплекса классификационных признаков и их иерархии;
- составление набора дополнительных свидетельств, включая их последовательность;
- оценку веса признаков и свидетельств, вы-

страиваемую по спектрам стандартных образцов и их классам.

Перечисленные проблемы могут быть решены построением правил продукций при эвристическом поиске и/или с помощью нейросетей с использованием алгоритмов параллельно-последовательной обработки данных. Последний вариант следует признать более перспективным из-за чрезвычайной сложности учета всех факторов влияния и нелинейности их связей при поиске функции отклика в прямом АЭА.

Обучение: классификационные и вычислительные задачи прямого АЭА

Если ориентироваться на концептуальную модель процесса визуальной обработки спектров, то невозможно обойтись без исследований, выполненных при использовании автоматических микрофотометров (МФМ). Именно эти приборы, работающие с фотопластинкой, позволяют отследить физиолого-логическую цепочку:

атомно-эмиссионный спектр \Rightarrow глаз \Rightarrow мозг \Rightarrow
 \Rightarrow вывод (число).

Имитация этой цепочки с помощью компьютерной регистрации и обработки спектральной информации составляет суть автоматизации АЭА. Более подробно схема или модель визуальной интерпретации спектров представлена на рис.2. Такое представление (модель) позволяет построить АЭА как экспертную систему, сформировав базу знаний и используя многомерный статистический анализ (МСА) [43, 44, 46-48].

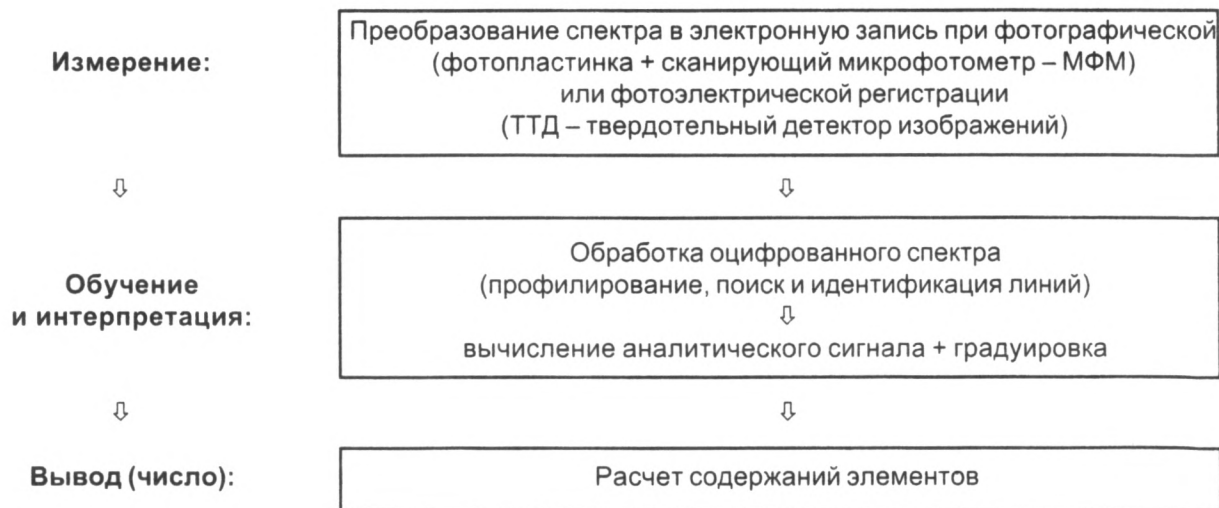


Рис. 2. Концептуальная модель автоматизированной обработки спектров для построения экспертной системы АЭА

Явления, лежащие в основе АЭА, как и большинство реальных объектов и процессов, имеют многопризнаковую природу. Если наиболее существенные характеристики объекта исследования

представить в многомерном геометрическом пространстве, то применение многомерного статистического анализа позволяет определить неявные (латентные), но объективно существующие

закономерности в структуре и тенденциях процессов. Строгие рекомендации по применению методов МСА к конкретным задачам во многих предметных областях пока отсутствуют. Работа с этими методами требует формализации логико-математической модели явления и опирается на знания как в предметной области, так и в математике. Практическое применение методов МСА в силу сложности и трудоемкости невозможно без использования современной вычислительной техники [47-51]. Особое значение в этих методах придается обучению.

Концептуальная модель АЭА не описывает объективно существующие закономерности. Она только показывает, в каких условиях и процессах, в какой последовательности они выявляются при визуальной интерпретации и должны выполняться при функционировании ЭС (рис.3). Если анализ проводится по отлаженным методикам прямого АЭА, когда выбраны оптимальные условия получения и регистрации спектров (навеска,

время испарения, токи и экспозиции, диапазон длин волн, ширина и высота входной щели спектрографа, предщелевые и конденсорные диафрагмы, способы обработки спектральной информации и пр.), то обучение затрагивает только процесс обработки спектральной информации. Поскольку для приборов с фотоэлектрической регистрацией нет разработанных методик прямого многоэлементного АЭА, т.е. нет перечисленных выше надежно установленных и рекомендованных условий получения спектра, то нужны предварительные исследования [52, 53]. Поэтому экспертная система прямого АЭА не может не включать знания, которые обеспечат поиск оптимальных условий выполнения анализа для используемого аппаратного комплекса. В этом случае в ЭС необходимо предусмотреть функционирование итерационного цикла одновременной обработки числовой и нечисловой информации (рис.4). Способы обработки нечисловой информации описаны в [45] и конкретно для АЭА в [52].



Рис. 3. Схема функционирования ЭС "Прямой АЭА твердых образцов по дуговым спектрам"

Для прямого АЭА как экспертной системы минимальный список классификационных и предсказательных задач можно представить следующим образом:

1. Выбор оптимальных условий – методические задачи и обучение:

1) формирование набора СО и контрольных

проб (КП) для каждого определяемого элемента в широком диапазоне содержаний, который определяется наличием конкретных СО в лаборатории;

2) формирование группы аналитических линий каждого определяемого элемента в этом диапазоне;

3) выбор для каждой аналитической линии оптимального способа обработки аналитического сигнала (варианта расчета аналитического параметра при определенном способе учета фона);

4) выбор для каждого определяемого элемента или их группы типа градуировочной зависимости (модели функции отклика);

5) оценка качества обучения (степени учета спектральных и неспектральных помех) при сравнении результатов анализа и аттестованных значений обучающей выборки;

6) оценка качества обучения при сравнении результатов анализа и аттестованных значений тестирующей выборки.

II. Определение элементного состава – аналитические задачи:

1) классификация исследуемой пробы по валовому составу, т.е. выявление тех макроэлементов,

неспектральное влияние которых необходимо учитывать;.

2) поиск и идентификация найденной и аналитической линии определяемого элемента;

3) расчет оптимизированных аналитических параметров;

4) выбор оптимальной линии или их набора для анализа каждого определяемого элемента;

5) вычисление содержания элемента в пробе.

При наличии списка классификационных задач и оболочек экспертных систем для их решения выполнение итерационных циклов приведет к обучению инструментально-логической системы атомно-эмиссионному анализу, а далее к решению общей аналитической задачи – определению элементного состава твердого образца по дуговым спектрам (см. рис.3).

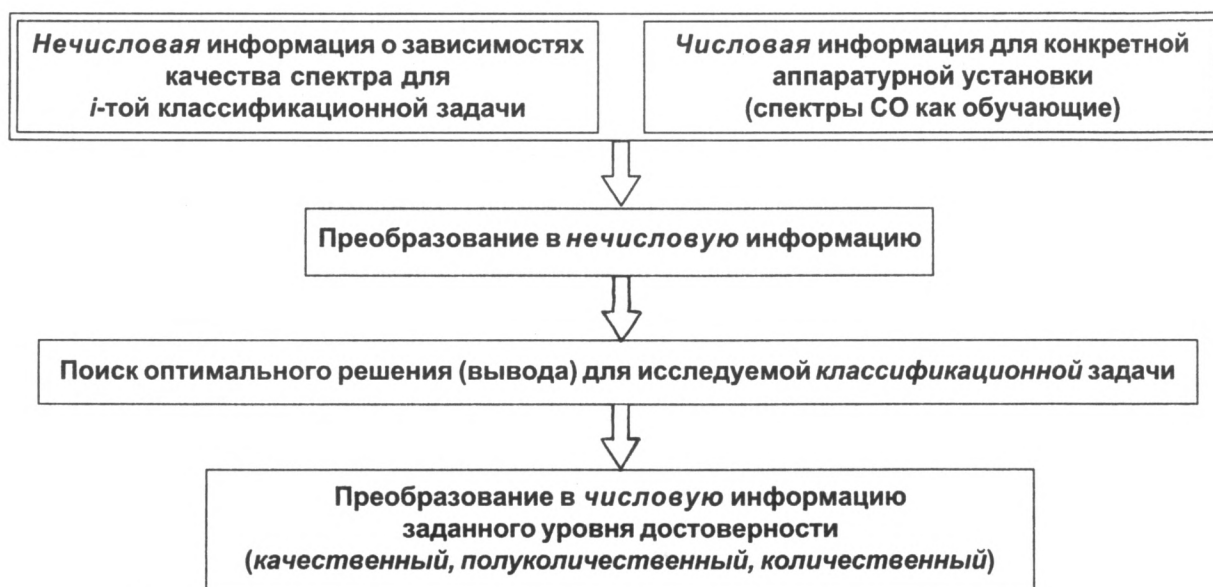


Рис. 4. Итерационный цикл ЭС для обработки числовой и нечисловой информации при обучении

Минимальный набор классификационных задач для анализа геологических образцов и объектов окружающей среды по оптимизированным методикам прямого АЭА твердых образцов на определенном комплекте аппаратуры обсуждается в [8, 26, 54-56]. Необходимость экспертной системы идентификации найденной и аналитической линии определяемого элемента к тому времени являлась настолько очевидной, что она была реализована в многочисленных вариантах АЭА для источников с индуктивно связанной плазмой [22, 57, 58]. Популярность этой ЭС объясняется неизбежностью её применения в методиках количественного АЭА даже при такой существенной физической модификации образца, как разложение и растворение, т.к. разрешающая способность спектрометров в целом ограничена.

Наши предложения по организации знаний в этой экспертной системе [26, 54, 55] во многом повторяли разработки других авторов, хотя и учитывали особенности дуговых спектров (нелинейность связей) и многоканальной фотографической и фотоэлектрической регистрации (расчет интегральных АП). Перечисленные проблемы полностью распространяются на атомно-эмиссионные спектрометры с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией, применяемые для прямого анализа. Классификационные задачи, позволяющие выбрать способ учета матричного влияния для образцов идентичного химического состава и выявить в спектре пробы оптимальные линии для анализа, при выполнении количественного АЭА не ставятся вообще. В этом нет необходимости, т.к. в названии и назначении коли-

чественной методики должно указываться, какие объекты анализируются, каков интервал содержащий определяемых элементов и какие линии можно использовать для анализа [59, 60].

Формирование выборки зависимых и независимых признаков для обучения ЭС подчиняется тем же задачам, которые ставятся при обучении спектроскописта. С чего начинается обучение человека? Глаз должен научиться "видеть" спектральные линии, т.е. находить их положение и различать их по свойствам. Для этого на фотопластинку в оптимальных условиях фотографируют спектры стандартных образцов (СО) и контрольных проб (КП).

Оценка положения спектральных линий.

Поиск реперных (профилирование) и аналитических линий и их идентификация в визуальной интерпретации решаются только с позиций распознавания образов, усвоенных при изучении обучающих спектров. В регистрирующих приборах подбираются численные методы для получения удовлетворительного решения с заданной погрешностью [8, 9, 11, 18, 23, 24, 26]. Правильность установления и указания длин волн линий и молекулярных полос при компьютерной обработке спектров имеет существенно большее значение, чем при визуальной. Ошибки данных базы длин волн становятся частью аналитической погрешности. Если погрешность табличных данных превышает фактические аппаратные погрешности, линия вообще не будет найдена, что приведет к фатальной ошибке второго рода. С этим мы столкнулись при использовании различных алгоритмов и оценке погрешности поиска линий молекулярных полос CaO и CaF [9] и продолжаем сталкиваться при обработке слабых сигналов в спектрах, зарегистрированных МАЭС-10 [53].

Свойства и характеристики спектральных линий. После того, как положение (координата длины волны, номер отсчета или номер ячейки) аналитической линии установлено, выполняется измерение аналитического сигнала. Что мы исследуем и оцениваем визуально? Известно, что контур линии формируют дисперсионная, дифракционная и аппаратная функции [61-63]. Его форма определяется верхним и нижним энергетическими уровнями переходов атома, параметрами плазмы источника возбуждения ионов, концентрацией атомов и пр. Визуальное восприятие позволяет описать свертку этих параметров (или их изменений) фоном на спектральном интервале, контуром линии и её насыщенностью в про-

странстве фотоэмульсии, если рассматривается фотопластинка. При регистрации токовременной развертки глаз фиксирует изменение контура спектральной линии во времени, связанное с изменениями параметров плазмы в течение горения дуги. Следует предположить, что визуально оценивается не почернение линии на фотопластинке, а её интенсивность [61, 62]. Значения аналитических параметров линий связаны с разрешающей способностью анализаторов через физические параметры прибора: ширину и высоту щели, дисперсионную характеристику монохроматора, диаметр зерна фотоэмульсии или размеры фотодиодной ячейки. Реальная аналитическая разрешающая способность увеличивается за счет токовременной развертки спектра при полном испарении вещества из канала электрода. При этом интенсивность фона снижается, что приводит к улучшению пределов обнаружения. Влияние физических наложений линий снижается работой со спектральными щелями 0,006-0,013 мкм. Поэтому пределы обнаружения прямого АЭА при полном испарении нередко сопоставимы с количественными методиками, в которых используются более широкие щели (более 0,02 мкм), хотя обратная дисперсия спектрографов примерно одинакова (0,4-0,6 нм/мм) [8, 16, 34-38].

Многоканальная регистрация обеспечивает огромные возможности получения разнообразной информации из оцифрованных спектров. Это расчет различных пиковых и интегральных аналитических параметров (АП) при задании определенного способа учета фона, коррекция временного дрейфа спектральной интенсивности прибора, вычитание контуров линий и молекулярных полос, учет спектральных и неспектральных (матричных) помех. Выполненные нами и другими авторами исследования показали, что интегральные АП оказываются наиболее устойчивыми для линий без спектральных помех [8, 12, 21, 26, 52, 53]. Однако вопрос выбора и оценки наилучшего аналитического параметра **любой** спектральной линии для конкретной методики, объекта, аппаратуры остается открытым. Разработанная и используемая нами хемометрическая методика выбора наилучшего АП [52, 53] описывает его качества через экспертные оценки с использованием информационного подхода [39, 45]. Для этого имеющаяся числовая информация переводится в нечисловую путем представления данных в порядковых шкалах. Такая запись позволяет сравнивать величины различной размерности, ранжируя их по определенным правилам. Многокритериальная классификацион-

ная задача поиска наилучшего аналитического параметра для набора спектров стандартных образцов, используемых для градуирования, сводится к задаче однокритериальной оптимизации. Её решение соответствует максимальной сумме наилучших рангов для выбранных признаков [52, 53].

Структура обучающей выборки. При обучении спектроскописта визуальной интерпретации фотопластинки со спектрами СО и КП, в которых содержания макро- и микроэлементов аттестованы, можно считать обучающей базой данных. Она дополняется табличной базой данных, содержащей независимые признаки:

- содержания всех элементов в спектрах зарегистрированных СО и КП (например, [64]);

- иерархический набор длин волн аналитических линий каждого элемента и их характеристики: степень ионизации, потенциал возбуждения верхнего уровня, предел указанием тех же параметров (например, [36, 37]).

В спектрах, зарегистрированных на фотопластинке, аналитик запоминает интенсивности линий макро- и микроэлементов в сочетании с интенсивностью сплошного фона во всем диапазоне длин волн. В ходе обучения могут быть определены содержания неаттестованных элементов (заполнение пропусков в таблице). Их можно далее использовать при дообучении и интерпретации спектров исследуемых проб.

Информация базы на первый взгляд избыточна. Так, параметр "энергия верхнего уровня" не включается в расчеты, но именно он является принципиально важным для описания контура линии и оценки вероятности наложения линии мешающего элемента при визуальной интерпретации. Эти данные нужны в ЭС для идентификации спектральных линий и учета влияния состава [54-56].

Обучающая выборка для автоматизированного АЭА также является таблицей, которая содержит как независимые (содержание), так и зависимые признаки (аналитические параметры). Как объекты перечисляются спектры СО и КП (строки таблицы), полученные в условиях, определенных методикой анализа. Для них зависимые признаки располагаются в следующих столбцах:

- содержания (аттестованные и рекомендуемые) определяемых элементов в объектах (некоторые клетки столбцов могут быть пустыми, если содержание элемента не определено);

- длины волн аналитических линий каждого

определяемого элемента, характеризующиеся аналитическими параметрами, вычисленными в каждом спектре соответствующего СО или КП (в клетках, соответствующих спектрам, в которых искомая линия не найдена или не появилась, проставляется фоновое значение АП или нуль);

- линии-аналоги мешающих элементов и их аналитические параметры для каждой аналитической линии определяемого элемента (в клетках, соответствующих спектрам, в которых искомая линия не найдена или не появилась, проставляется фоновое значение АП или нуль);

- линии макроэлементов, которые обуславливают неспектральные помехи в объектах таблицы, и их аналитические параметры (даже в том случае, когда не ставится задача определения валового состава проб).

Наличие или отсутствие "мертвых зон" (стык линеек, плохие диоды или дефекты эмульсии фотоматериала; невозможность одновременно зарегистрировать большой спектральный диапазон) влияют на заполнение таблицы экспериментальных данных и результат анализа, но не на наполнение базы данных по спектральным линиям элементов.

Градуирование. Поиск функции отклика по аналогии с визуальной интерпретацией достаточно сложен. У визуальной интерпретации пока нет компьютерного аналога. Традиционно в количественном АЭА используют эмпирическую зависимость Ломакина-Шейбе, которая описывает связь между интенсивностью (или аналитическим параметром) и содержанием элемента в образце [15-19]. Тогда градуировочная модель записывается уравнением 1-й степени в логарифмических координатах для интервала содержаний 1.5-2 порядка или уравнением 2-й степени для более широкого диапазона [8, 19]. Можно использовать систему уравнений 1-го порядка для аналитических сигналов нескольких спектральных линий для расширения диапазона определяемых концентраций [25]. Известно, что неспектральные (матричные) эффекты взаимного влияния элементов на интенсивность линий можно учесть, используя системы уравнений 1-го или 2-го порядков [17, 47, 63]. Так, при определении марганца и магния учет влияния кальция и железа [26] приводит к уменьшению систематической погрешности (табл.3). Эффективный учет влияния макроэлементов и мешающих линий элементов (спектральные помехи) при поиске функции отклика возможен при использовании методов многомерного градуирования [47, 49-51]. Применение метода регрессии на

главных компонентах (РГК) описано в хроматографии и ИК-спектроскопии [47, 49], в атомно-эмиссионном анализе с индуктивносвязанной плазмой [41, 58]. Нами разработаны программные средства для применения метода РГК в прямом АЭА с дуговым возбуждением спектров [65] и показаны его преимущества по сравнению с одномерными регрессионными моделями [33]. Учет влияния элемента основы (кремния) при определении бора в кварце и металлическом кремнии по единому комплексу стандартных образцов обеспечивает снижение относительной систематической погрешности до 2 % [33]. Следует отметить, что метод РГК хорошо разработан для описания линейных связей, а в дуговом источнике возбуждения спектров преобладают нелинейные процессы. Кроме того, РГК реализуется для таблицы данных, не имею-

щей пропуски. Это условие почти невыполнимо из-за того, что в стандартных образцах обычно аттестовано различное число элементов, т.е. даже в столбцах независимых признаков оказываются пустые клетки. Метод «появления-усиления» спектральных линий, используемый при визуальной обработке, требует наличия пустых клеток, т.к. пределы обнаружения различных линий отличаются на несколько порядков содержания. Обработка таблиц экспериментальных данных при наличии пропусков и в случае, когда число измеренных признаков превышает число объектов, возможна при использовании нейросетевых методов [44, 46]. Искусственные нейронные сети решают задачи классификации и предсказания при построении многомерной регрессионной зависимости, включая нелинейную [66].

Таблица 3

Результаты определения Mn и Mg в стандартных образцах без учета (1) и с учетом (2) влияния Ca и Fe

| Элемент | Интервал со- держания, мас. % | Объем вы- борки СО | Содержание, мас. % | | | Относительная система- тическая погрешность, % | |
|---------|----------------------------------|-----------------------|--------------------|-------------|-------|---|-------|
| | | | Аттесто- ванное | Вычисленное | | | |
| | | | | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Mn | 0,005 - 0,0099 | 4 | 0,009 | 0,232 | 0,009 | 26,3 | 0,02 |
| | 0,01 - 0,049 | 16 | 0,03 | 0,060 | 0,037 | 1,0 | 0,30 |
| | 0,05 - 0,099 | 15 | 0,069 | 0,070 | 0,069 | 0,06 | 0,02 |
| | 0,1 - 0,49 | 6 | 0,147 | 0,118 | 0,132 | -0,15 | -0,09 |
| Mg | 0,05 - 0,099 | 6 | 0,71 | 0,15 | 0,13 | 0,48 | 0,23 |
| | 0,1 - 0,49 | 6 | 0,29 | 0,282 | 0,280 | -0,08 | -0,04 |
| | 0,5 - 0,99 | 10 | 0,61 | 1,02 | 0,71 | 0,31 | 0,17 |
| | 1 - 4,9 | 18 | 2,06 | 1,52 | 1,92 | -0,41 | -0,08 |
| | 10 – 50 | 1 | 12,48 | 8,0 | 15,0 | -0,36 | 0,25 |

Оценка достоверности получаемых данных при использовании различных моделей градуирования прямого АЭА связана не только с формированием обучающей выборки, которая включает набор описанных выше параметров для каждого определяемого элемента в группе стандартных образцов для градуирования – СО(ГР). Безусловно, предсказательная способность модели зависит как от её свойств, так и от качества обучения, т.е. правильности подбора этих образцов. Наиболее жесткой, но приближенной к реальным условиям анализа является оценка качества предсказания при использовании тестирующей выборки, которая составляется по тем же принципам, что и обучающая. Она включает другие стандартные образцы – СО(К), используемые для контроля правильности результатов анализа, полученных с помощью найденной функции отклика [28, 50]. В работах [28, 29, 67] нами обсуждался вопрос отличия СО(ГР) и СО(К) для методик по-

луколичественного прямого АЭА. Подчеркивалось, что тип обучающего подмножества накладывает ограничения на число используемых аналитических линий. Для многоканальной регистрации спектров это замечание распространяется на способ учета фона и расчета аналитического параметра в спектрах СО(ГР) и СО(К). Тип обучающего подмножества сравнивается с типом тестирующей выборки по эффективному потенциалу ионизации матрицы образца [54, 68]. Существование связи между наилучшим аналитическим параметром и типом градуировочной зависимости [8, 26, 52, 53] явилось причиной разработки способов формализации и решения многокритериальной задачи их одновременного оптимального выбора с помощью рангового критерия. При дообучении ЭС возвращается к выполнению итерационного цикла обработки числовой и нечисловой информации.

Заключение

Преимущества многоканальной регистрации атомно-эмиссионных спектров в сочетании с унифицированными способами предварительной обработки спектральной информации и использованием экспертных систем для решения классификационных и вычислительных задач позволяют автоматизировать прямой АЭА.

Результаты прямого АЭА с визуальной интерпретацией являются устойчивыми к изменению химического состава исследуемых образцов благодаря использованию огромного объема информации из спектров и принятию классификационных решений по выбору СО(ГР). В то же время они являются полуколичественными, т. к. характеризуются большими случайными погрешностями, которые обусловлены дискретными шкалами измерения и представления данных. Аналогом визуального полуколичественного АЭА можно считать прямой АЭА с компьютерной обработкой спектральной информации близкого объема и использование многомерных градуировочных моделей. При организации обучения требования к получаемым случайным и систематическим погрешностям результата определяются задачами анализа: качественный, полуколичественный, количественный. Оптимизированные для одного или небольшой группы элементов пределы обнаружения количественных методик остаются недостижимыми для прямого АЭА, так же как информативность обзорного полуколичественного прямого анализа недостижима для количественных методик АЭА при одинаковом аппаратном воплощении. Тем не менее, это ветви одного и того же аналитического метода, отпочковавшиеся при появлении приборов, автоматизирующих измерение почернения или интенсивности спектральных линий, которые вновь сплетутся, когда измерительная техника будет сопровождаться интеллектуальными продуктами обработки спектральной информации.

Выражаю искреннюю признательность и благодарность моим коллегам к.т.н. И.В.Емельяновой, Е.В.Шабановой, А.М.Кузнецову, к.ф.-м.н. И.Л.Васильеву за помощь в разработке алгоритмического и программного обеспечения прямого АЭА; д.х.н., профессору В.Н.Музгину и д.х.н., профессору А.А.Пупышеву за конструктивное и заинтересованное обсуждение проблемы.

ЛИТЕРАТУРА

- Margoshes M. Data acquisition and computation in spectrochemical analysis: forecast // *Spectrochim. Acta*. 1970. V.25B, № 3. P.113-122.
- Busch K.W. Multielement detection systems for spectrochemical analysis / K.W. Busch, M.A. Busch // *Wiley&Sons*. 1989. 680 p.
- Brenner B. J. Introduction. Setting the scene – challenges for plasma-based instrumentation // *Book of Abstr. "Winter 99"*, Pau, 1999. P.29.
- Yates D. Solid-state detectors – their role in the future of optical emission spectroscopy / D. Yates, Ch. Schneider, I. Shuttler, K. Fredeen // *Book of Abstr. "Winter 99"*, Pau, 1999. P.29.
- Tromp J. Comparison for intelligent instruments / J.Tromp, H.Ying, J.Murphy et al. // *Book of Abstr. "Winter 2000"*, Florida, 2000. P.9.
- Spencer W. A. Full image spectral analysis of elemental emissions from an echelle spectrograph // *Book of Abstr. "Winter 2000"*, Florida, 2000. P.48.
- Erickson B. ICP-AES remains competitive. Product review // *Anal. Chem.* 1998. V.70. P.211A-215A.
- Васильева И.Е. Градуировка методик атомно-эмиссионного анализа с компьютерной обработкой спектров / И.Е.Васильева, А.М.Кузнецов, И.Л.Васильев и др. // *Журн. аналит. химии*. 1997. Т.52, №12. С.1238-1248.
- Васильева И.Е. Алгоритмы поиска кантов молекулярных полос при автоматизированном способе атомно-эмиссионного определения фтора / И.Е.Васильева, А.М.Кузнецов, Е.В. Смирнова // *Журн. аналит. химии*. 1998. Т.53, № 2. С.144-151.
- Шелпакова И.Р. Аналитические возможности многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) в спектральном анализе / И.Р.Шелпакова, В.Г.Гаранин, Т.А.Чанышева // *Аналитика и контроль*. 1998. № 1. С.33-40.
- Шелпакова И.Р. Многоэлементные твердотельные детекторы и их использование в атомно-эмиссионном анализе (обзор) / И.Р.Шелпакова, В.Г.Гаранин, В.А.Лабусов//*Зав.лаборатория*. 1999. Т.65, №10. С.3-16.
- Заякина С.Б. Автоматизированная установка для атомно-эмиссионного определения золота, серебра и платиновых металлов / С.Б. Заякина, Г.Н. Аношин, П.А.Герасимов и др. // *Журн. аналит. химии*. 1999. Т.54, №8. С.877-884.
- Garanin V.G. Spectrum shift fitting technique for atomic emission spectrometry / V.G.Garanin, I.R.Shelpakova // *Spectrochim. Acta*. 2001. V.56B, №5. P.351-362.
- Сафронова Н.С. Методы атомной спектроскопии в анализе геологических объектов / Н.С.Сафронова, Г.Н. Мазо, Е.С.Шепелева и др. // *Тез. докл. Всерос. конф. "Химический анализ веществ и материалов"*, Москва, 2000. М.: НСХ РАН, 2000. С.174.
- Орлов А.Г. Методы расчета в количественном

спектральном анализе. Л.: Недра, 1986. 223 с.

16. Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М.:Недра, 1978. 400 с.

17. Вайнфорднер Дж. Спектроскопические методы определения следов элементов. М.:Мир, 1979. 495 с.

18. Тёрёк Т. Эмиссионный спектральный анализ: В 2 т. / Т.Тёрёк, Й.Мика, Э.Гегуш: М.: Мир, 1982.

19.Бойцов А. А. Применение ЭВМ при количественных расчетах в атомном спектральном анализе / А.А.Бойцов, И.Б.Горкушкин, Х.И.Зильберштейн// Журн. прикладн. спектроскоп. 1986. Т. 44, №3. С.368-376.

20. Methods for Geochemical Analysis / By ed. P.A. Baedecker. US Geol. Survey, Bull. 1770, 1987. P. A1-A13.

21. Brushwyler K.R. Use of a spectrally segmented photodiode-array spectrometer for inductively coupled plasma atomic-emission spectroscopy. Examination of procedures for the evaluation of detector limits / K.R.Brushwyler, N.Furuta, G.M.Hieftje // Talanta. 1990. V.37, № 1. P.23-32.

22. Brushwyler K.R. Characterization of a spectrally segmented photodiode-array spectrometer for inductively coupled plasma atomic-emission spectroscopy / K.R.Brushwyler, N.Furuta, G.M.Hieftje // Spectrochim. Acta. 1991. V. 46B, № 1. P. 85-98.

23. Helz A.W. Computer analysis of photographed optical emission spectra / A.W.Helz, F.G.Walthall, S.Berman // Appl. Spectrosc. 1969.V. 23, № 5. P. 508-518.

24. Thomas C.P. A integrated-intensity method for emission spectrographic computer analysis // J.Res. U.S. Geol. Surs. 1975. V.3, № 2. P.181-185.

25. Vasilyeva I.E. Calibration model of simultaneous multi-element atomic-emission analysis using analytical line groups of each determined element / I.E.Vasilyeva, E.V.Shabanova // Fresenius' J. Anal. Chem. 1998. V. 361, № 3. P.280-282.

26. Емельянова И.В. Алгоритмическое и программное обеспечение задач приближенно-количественного атомно-эмиссионного анализа: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Иркутск, 1990. 24 с.

27. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов / Под ред. Г.В. Остроумова. М.: Недра, 1979. 400 с.

28. Юфа Б.Я. Метрологическое обеспечение качества работ при региональных геохимических исследованиях. Л.: ВСЕГЕИ, 1979. 54 с.

29. Васильева И.Е. О системе управления качеством полуколичественного спектрального анализа // Зав. лаборатория. 1987. Т. 53, № 11. С. 37-40.

30. Хитров В.Г. Результаты межлабораторной оценки качества определений микроэлементов в горных породах/В.Г. Хитров, Р.В.Кортман. М.: ВИЭМС, 1974. 48 с.

31. Шейнина Г.А. Статистическое исследование пооперационных вкладов в случайную ошибку полуколичественного спектрального анализа // Зав. лаборатория. 1969. Т. 35, № 1. С. 74-80.

32. Хитров В.Г. Надежность анализа горных пород (факты, проблемы, решения) / В.Г. Хитров, Г.Е.Белосов, Н.А.Божевольнова и др. М.: Наука, 1985. 302 с.

33. Васильева И.Е. Комплекс методов определения примесей в мультикремнии и продуктах его производства / И.Е.Васильева, Е.В.Шабанова, Ю.В.Сокольникова и др. // Аналитика и контроль. 2001. Т.5, №1. С.24-34.

34. Гершман Д.М. Полуколичественный спектральный анализ при региональных геохимических исследованиях (Методические рекомендации) / Д.М.Гершман, В.А.Губанов. Л.: ВСЕГЕИ, 1981. 64 с.

35. Хохлов В.В. Многоэлементный спектральный анализ в геологии. Л.: Недра, 1986. 200 с.

36. Калинин С.К. Спектральные линии для анализа минерального сырья / С.К.Калинин, В.Л.Марзуванов, Э.Е.Файн. Алма-Ата: АН КазССР, 1957. 35 с.

37. Арнаутов Н.В. Приближенный количественный анализ природных объектов / Н.В.Арнаутов, Н.М.Глухова, Н.А.Яковлева. Новосибирск: Наука, 1979. 103 с.

38. Detra D. E. A modification of the U.S. Geological Survey one-sixth order semi-quantitative spectrographic method for the analysis of geologic materials that improves limits of determination of some volatile to moderately volatile elements / D.E.Detra, E.F.Cooly. US Geol. Survey: Circular 996, 1988. 22 p.

39. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. М.: Наука, 1980. 158 с.

40. Томсон М. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой / М. Томсон, Д.Н. Уолш. М.: Недра, 1988. 288 с.

41. Morales J.A. Practical implementation of survey analysis in inductively coupled plasma optical emission spectrometry / J.A.Morales, E.H. van Veen, M.T.C. de Loos-Vollebregt // Spectrochim. Acta. 1998. V.53B, №5. P.683-697.

42. Kucharkowski R. Contributions to accuracy improvement of simultaneous ICP atomic emission spectrometry using multi-line measurements of analyte and internal standard elements Applications for the analysis of permalloy / R.Kucharkowski, D.Jankova, E.Herrmann et al.// Fresenius' J. Anal. Chem. 1998. V.361, №6/7. P.532-539.

43. Форсайт Р. Экспертные системы. М.: Радио и связь, 1987. 224 с.

44. Миркес Е.М. Логически прозрачные нейронные сети и производство явных знаний из данных // Нейроинформатика / Под ред. Е.А. Новикова. Новосибирск: Наука. Сибирское отд-е РАН, 1998. 296 с.

45. Орлов А.И. Экспертные оценки (обобщающая статья) // Зав. лаборатория. 1996. Т.62, №1. С.54-60.

46. Горбань А.Н. Нейронные сети на персональном компьютере / А.Н. Горбань, Д.А. Россиев. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1996. 276 с.

47. Шараф М.А. Хемометрика / М.А. Шараф, Д.Л. Илмен, Б.Р. Ковальски. Л.: Химия, 1989. 272 с.
48. Сошникова Л.А. Многомерный статистический анализ в экономике / Л.А. Сошникова, В.Н. Тамашевич, Г. Уебе и др. М.: ЮНИТИ, 1999. 598 с.
49. Brereton R. Chemometrics. <http://www.chem.web.com>
50. Faber K. Propagation of measurement errors for the validation of predictions obtained by principal component regression and partial list squares / K. Faber, B. R. Kovalski // J. Chemometrics. 1997. V.11, №3. P.181-238.
51. Wentzell P.D. Maximum likelihood principal component analysis / P.D. Wentzell, D.T. Andrews, D.C. Hamilton et al. // J. Chemometrics. 1997. №11. P.339-366.
52. Васильева И.Е. Оптимизационные задачи при выборе методических условий анализа вещества / И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова, И.Л. Васильев // Зав. лаборатория. 2001. Т.67, №5. С.60-66.
53. Shabanova E.V. Selection technique of optimal analytical parameter and kind of calibration for atomic-emission analysis / E.V. Shabanova, I.E. Vasilyeva // Book of Abstr. 7-th Intern. Conf. on Chemometrics in Analyt. Chem., Antwerp, 2000. P.170.
54. Васильева И.Е. Разработка экспертных систем для интерпретации атомно-эмиссионных спектров геологических образцов // Тез. докл. II Всесоюз. конф. "Математические методы и ЭВМ в аналитической химии", Москва, 1991. М.: ГЕОХИ, 1991. С.18.
55. Vasil'eva I.E. Database and expert systems for an automatic interpretation of atomic-emission spectra of geological samples // Book of Abstr. EUROANALYSIS VIII, Edinburg, 1993. PR.17.
56. Васильева И.Е. Экспертная система оценки соответствия макросоставов пробы и градуировочных образцов в многоэлементном АЭА / И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова, А.М. Кузнецов // Тез. докл. III Всерос. конф. по анал. объектов окружающей среды "Эко-аналитика-98", Краснодар, 1998. С.70-71.
57. Webb D.P. Line selection expert system for control of scanning inductively coupled plasma atomic emission spectrometers / D.P. Webb, E.D. Salin // J. Anal. At. Spectrom. 1989. V.4, №2. P.793-796.
58. P.W.J.M. Boumans. Detection limits and spectral interferences in atomic emission spectrometry // Anal. Chem. 1994. V.66, №8. P.459A-467A.
59. ОСТ 41-08-205-81. Управление качеством аналитической работы. Порядок и содержание работы по аттестации методик количественного анализа минерального сырья. М.: ВИМС, 1982. 77 с.
60. Currie L.A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995) // Anal. Chim. Acta. 1999. V.391. P.105-126.
61. Зайдель А.Н. Техника и практика спектроскопии / А.Н. Зайдель, Г.В. Островская, Ю.И. Островский. М.: Наука, 1976. 392 с.
62. Малышев В.И. Введение в экспериментальную спектроскопию. М.: Наука, 1979. 478 с.
63. Нагибина И.М. Фотографические и фотоэлектрические спектральные приборы и техника эмиссионной спектроскопии / И.М. Нагибина, Ю.К. Михайловский. Л.: Машиностроение, 1981. 247 с.
64. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ / Под ред. Н.В. Арнаутова. Новосибирск: ИГГ СО АН СССР, 1987. 204 с.
65. Васильев И.Л. Программный комплекс для автоматизированной обработки дуговых спектров и выполнения прямого многоэлементного атомно-эмиссионного анализа / И.Л. Васильев, Е.В. Шабанова // Современные проблемы геохимии (материалы конф. молодых ученых). Иркутск: ИГХ СО РАН, 2000. С. 86-89.
66. Okhonin S. Neural Network Application for Microelectronics / S. Okhonin, V. Okhonin, A. Sadeghi et al. // Book of Abstr. V Workshop "Neuroinformatics and their Applications", Krasnoyarsk, 1997. P.137.
67. Васильева И.Е. Методические рекомендации при изготовлении стандартных образцов предприятия для массового (полуколичественного) спектрального анализа геологических материалов // Тез. докл. совещ. "Метрологическое обеспечение спектрогеохимических исследований", Ереван, 1984. С.37-38.
68. Смирнова Е.В. Эффективный потенциал ионизации как характеристика влияния основы в атомно-эмиссионном анализе / Е.В. Смирнова, И.Е. Васильева, Л.Л. Петров и др. // Журн. аналит. химии. 1986. Т.41, № 8. С. 1361-1370.

* * * * *

ARC ATOMIC EMISSION ANALYSIS OF SOLID SAMPLES AS A PROBLEM OF ARTIFICIAL INTELLECT I.E. Vasilyeva

Investigations on automation of multi-elemental direct atomic emission analysis (AEA) of geological and environmental samples, and high pure materials have been generalized. Fundamental differences between the direct AEA using arc spectra and the quantitative techniques of AEA have been described. An approach to the design of the expert system (ES) of spectra interpretation was justified. The basic classification problems of direct AEA have been formulated. The methodology of the development of a computer analogue of a visual spectra interpretation as the expert system has been defined.